

論文

真空下におけるSS316からのトリチウム放出挙動

直江昭吾・鳥養祐二・赤石憲也・R.-D Penzhorn・渡辺国昭・松山政夫

富山大学 水素同位体科学研究センター
〒930-8555, 富山県富山市五福 3190

Tritium Release Behavior from SS316 under Vacuum

Shogo NAOE, Yuji TORIKAI, Kenya AKAISHI, Ralf-Dieter Penzhorn,
Kuniaki WATANABE, and Masao MATSUYAMA

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama, 930-8555, Japan

(Received January 21, 2009; Accepted February 23, 2009)

Abstract

The release behavior of tritium from stainless steel 316 previously loaded with tritium gas was investigated isothermally under an argon gas flow or under vacuum conditions. Depth profiles of the heated specimens were determined by chemical etching. The experimental release rate and tritium depth profiles in the solid could be simulated with a model based on bulk diffusion. The diffusion coefficients used to fit the depth profiles of specimens heated under vacuum conditions were not discernible from those obtained for specimens heated under an argon gas flow at the same temperature.

1. はじめに

核融合研究に伴いトリチウムに汚染された廃棄物が発生し、その量は研究の進展とともに増加する一方である。しかしながら、廃棄物からのトリチウムの除染法は確立されていないため、現在は保管・貯蔵しているのみである。そのため、トリチウム除染法の開発は、核融合研究に従事する作業員の被曝の低減及び公共の安全確保の観点より重要である。特にステンレス鋼(SS316)はトリチウムを取り扱う施設の配管等に使用されており、その除染法の確立は急務である¹⁾。

これまで、ステンレス鋼とトリチウムの相互作用の研究の中で、拡散、透過、表面脱離反応等の研究が行われており、除染を検討する上で有用な知見が数多く得られている^{2,3,4,5)}。トリチウム除染法の開発研究は数多く行われてきたが、そのほとんどが表面汚染材料の除染に関する研究であり、実際の核融合プラントで発生すると思われる内部までトリチウムに汚染された材料の除染に関する研究は非常に少ない。そこで、本研究ではトリチウムに内部まで汚染されたSS316 ステンレス鋼の除染法を確立する上で必要不可欠な知見であるトリチウム放出機構の解明を目指した。前回の報告⁶⁾では、トリチウムを曝露したSS316試料をアルゴン気流中で保持した場合のトリチウム放出速度の温度依存性と放出前後のトリチウム内部分布を測定し、得られた結果を材料中の水素の拡散モデルを用いて検討した。その結果、トリチウムは空気中の極微量の水と同位体交換反応を起こすことで放出されている可能性があること、一定温度でのSS316からのトリチウム放出挙動は一次元の拡散方程式で十分に予測できることが明らかになった。今回の報告では、水の分圧が著しく低い高真空下でSS316試料を保持した場合の放出前後のトリチウム内部分布を測定し、得られた結果を材料中の水素の拡散モデルを用いて同様に検討した。

2. 実験

2.1 試料およびトリチウム混合ガスへの曝露

市販のSS316 ステンレス鋼を $15 \times 15 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の形状に切り出しこれを実験試料とした^{6,7,8)}。なお、試料は研磨等の表面処理は行わず、実験に用いた。イオン交換水およびアセトン中で超音波洗浄を行った後の試料を Fig.1 に示す真空曝

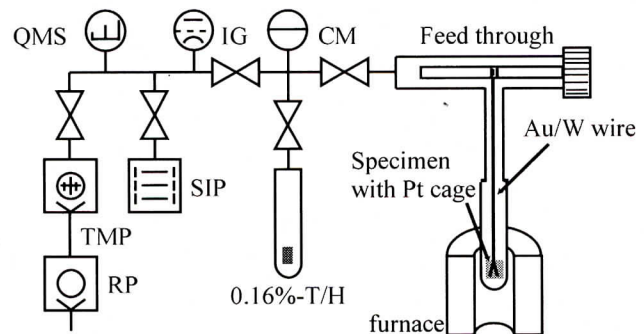


Fig.1 Experimental arrangement for exposure of tritium.

露装置に入れ、加熱脱ガスした。図に示す装置は、試料を入れる石英管、排気系にターボ分子ポンプ(TMP)、イオンポンプ(SIP)およびロータリーポンプ(RP)、真空度を測定する隔膜型真空計(CM)および電離真空計(IG)、ZrNi中に吸蔵させたトリチウムガス、四重極質量分析計(OMS)で構成されている。脱ガス処理では、放出ガスの再吸着による装置内壁の汚染を少なくするため、373 K から 673 K の間で 50 K 刻みに昇温し、約 3 時間保持した。この際、各温度で約 10^{-6} Pa 台の圧力を維持するようにした。また残留水蒸気を十分に排気するため、脱ガス後、室温で試料を 1~2 日間イオンポンプを用いて排気した。試料への曝露ガスとして、約 0.6 % のトリチウムを含む重水素-トリチウム混合ガスを用いた。トリチウム混合ガスの曝露は、1.2 kPa、573 K で 5 時間行った。曝露後、トリチウム混合ガスを回収し、系内を約 17 時間イオンポンプで排気した。その後、試料を曝露装置より取り出した。

2.2 Ar 気流中におけるトリチウム放出試験

Ar 気流中でのトリチウムの放出試験は既報の手法で行った⁶⁾。2.1 で得られた試料を曝露装置から取り出した後、直ちに Fig.2 に示す脱離試験装置に収納した。図に示す装置は試料を一定温度に保つ恒温箱、トリチウムを捕集する水バブラー、ガス状トリチウム(HT)を蒸気状トリチウム(HTO)に変換する酸化銅触媒で構成されている。固体内トリチウムは時間の経過と共に表面へと拡散し、その一部は表面から気相へと放出されることが知られている⁶⁾。そこで、トリチウムの脱離量を測定するため、まず装置に試料を入れ、一定温度に保ちながら露点 -90 °C(水蒸気分圧 9.3×10^{-3} Pa)の Ar ガスを流した。この時のガス流量は 100 cc/min である。トリチウムは水蒸気状トリチウム(HTO)かガス状トリチウム(HT)のどちらかの化学形態で放出されると予想されるので、装置下流に水バブラーを二個設置した。一つ目のバブラーで水蒸気状トリチウム(HTO)を水により捕集した後、残存するガス状トリチウム(HT)を 800 K に加熱した酸化銅触媒内を通過させ水蒸気状トリチウム(HTO)へと変換してから二つ目のバブラーで捕集した。なお試料温度は 298~573 K の範囲における所定の温度に保持し、放出されたトリチウムを捕集した。水バブラー中のトリチウム濃度は液体シンチレーションカウンターを用いて測定した。

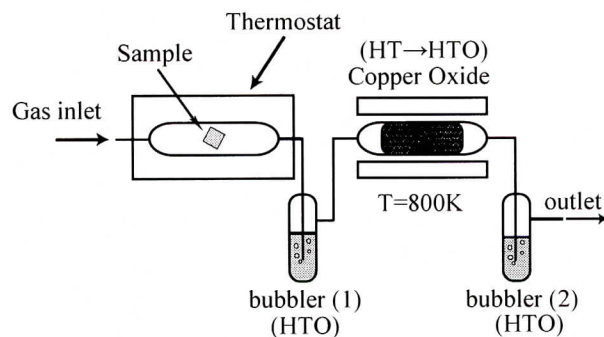


Fig.2 Experimental arrangement for capture of released tritium under an Ar gas flow.

2.3 真空中におけるトリチウム放出試験

真空中でのトリチウム放出試験は Fig.1 に示す装置を用いて行った。図に示すように反応管内に白金製の試料を乗せる籠を付け、金を被膜したタングステンワイヤーで前処理済みの試料を吊り下げた。ワイヤーの反対側には巻上げ機構を備えた導入器が取り付けられており、導入器を回転させることで試料を上下させることができる。加熱脱ガス後、試料への曝露ガスとして、約 0.16 % のトリチウムを含む軽水素-トリチウム混合ガスを用いた。トリチウム混合ガスの曝露は、1.2 kPa、573 K で 5 時間行った。曝露後トリチウム混合ガスを回収し、系内を約 17 時間イオンポンプで排気した。その後、試料を上方に吊り上げ石英管下部を加熱し、温度が一定となつてから試料を吊り下げ放出試験を開始した。所定時間経過後、試料を再び上方に吊り上げ試料を冷却し、放出試験を終了した。

2.4 トリチウム内部分布の測定

放出試験前後での試料中のトリチウム内部分布はエッチング法により求めた。エッチングには飽和濃塩酸 0.75 ml と飽和濃硝酸 0.25 ml を蒸留水 1 ml に加えた 50 % 王水を使用した。この中にトリチウムを曝露した試料を入れ、試料の一部を腐食溶解させた。その後、試料を取り出し、試料の重量の減少分を量り、ステンレスの密度と表面積の値を用いて、エッチングされた厚さを算出した。なお、この際に試料の縦と横の長さはエッチングにより変化しないと仮定した。王水中に溶解したトリチウム量は、液体シンチレーションカウンターで測定した。

3. 結果と考察

3.1 SS316 のトリチウム内部分布

各試料のトリチウム内部分布をエッチング法により求めた。本試験条件で曝露した場合、表面近傍にトリチウム濃度が非常に高い領域が存在していたが、内部のトリチウム分布は非常に均質であった^{7,8,9,10)}。このような試料を、Ar 気流中および真空中でのトリチウム放出試験に用いた。

3.2 Ar 気流中に保持した SS316 のトリチウム放出速度と内部分布

結果の一例として Fig.3 に Ar 気流中、423 K で 3 時間または 5 時間保持したときのトリチウム放出速度の経時変化を示す。図の横軸は時間、縦軸はトリチウム放出速度である。また、図中○は 423K で 3 時間、●は 5 時間加熱したときのトリチウム放出速度である。図に示すように、加熱直後 60 kBq/h であった放

出速度は、時間と共に減少し、3 時間後ではともに約 14 kBq/h となった。このとき放出したトリチウムの 99 % 以上は HTO 状のトリチウムであった。

Fig.4 は Ar 気流中、423 K で 3 時間または 5 時間加熱後の SS316 中のトリチウム内部分布を示している。図の横軸は表面からの深さを、縦軸はトリチウム濃度を示している。図に示すようにどちらの試料でも表面から数 μm までにトリチウム濃度の高い領域が存在した。このトリチウム濃度の高い領域は、加熱の前後でほとんど変化しないことから、表面層内の補角領域に大きな結合エネルギーで捕獲されており、423K 程度の温度では容易に放出されないトリチウムと考えられる⁶⁾。表面から深くなるとトリチウム濃度は急速に低下し、表面から 8 μm 付近で最低となった後、約 150 μm 付近でトリチウム濃度が一定となった。

3.3 真空中で加熱排気した SS316 のトリチウム内部分布

Fig.5 に真空中、423 K で 3 時間または 5 時間加熱後の SS316 中のトリチウム濃度分布を示す。図中 Δ は 423K で 3 時間加熱後、 \blacktriangle は 5 時間加熱後のトリチウムの内部分布である。図に示すようにアルゴン気流中で加熱した試料と同様に、表面から数 μm までにトリチウム濃度の高い領域が存在した。表面から深くなるとトリチウム濃度は急速に低下し、表面から 8 μm 付近で最低となった後、約 150 μm 付近で曝露直後のトリチウム濃度が一定となった。

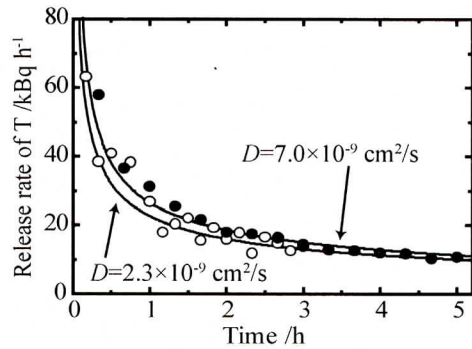


Fig.3 Hydrogen release rate from specimens heated at 423K under an Ar gas flow after 3 (○) and 5 hours (●), respectively. The solid lines give calculated release rates.

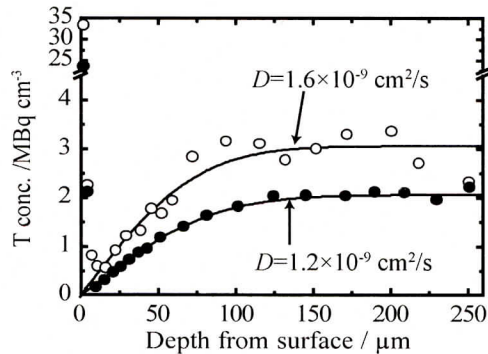


Fig.4 Evolution of the depth profiles of specimen heated at 423K under an Ar gas flow after 3 (○) and 5 hours (●), respectively. The solid lines give calculated depth profiles.

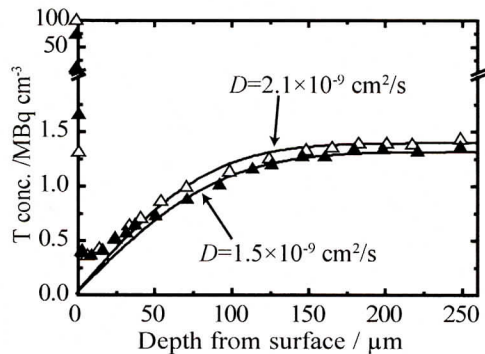


Fig.5 Evolution of the depth profiles of specimens heated at 423K under vacuum after 3 (Δ) and 5 hours (\blacktriangle), respectively. The solid lines give calculated depth profiles.

3.3 拡散モデルでの評価

試料を厚さ $2a$ の無限平板と考え、試料中にはトリチウムが一様な濃度 c_0 で分布していると仮定する。時間 $t = 0$ から表面に向かってトリチウムが拡散していく場合、試料内の厚さ方向を x 軸にとると、トリチウムの濃度分布 $c(x, t)$ は、一次元の拡散方程式の解として記述できる。

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

(1)式中の D は、試料内部におけるトリチウムの拡散係数である。(1)式を解くための下記に示す条件を与えた。

初期条件として、曝露直後の濃度分布が均質であることより、

$$t = 0 \text{ において } c(x, t) = c_0 \quad (2)$$

とした。二つ目は、内部から表面に拡散してきたトリチウムは即気相に放出すると仮定し、

$$x = 0 \text{ において } c(x, t) = 0 \quad (3)$$

とした。三つ目は、試料におけるトリチウムの放出面が $x = 0$ と $x = 2a$ の両面となるため、試料の厚さの半分の位置である $x = a$ が、拡散粒子に対する反射点となるため、

$$x = a \text{ において } \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

とした。これらの初期条件及び境界条件に対して得られる濃度解は、サインフーリエ級数解として次式で表すことができる。

$$c(x, t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2n+1} \right) \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2a} \exp \left[-\frac{\pi^2}{a^2} \left(\frac{2n+1}{2} \right)^2 D \cdot t \right] \quad (5)$$

(5)式の濃度解を用いて、 $x = 0$ の表面におけるトリチウムの拡散粒子束を $\Gamma(0, t)$ とすると、次式で表すことができる。

$$\Gamma(0, t) = D \left. \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} \right|_{x=0} = \frac{2c_0 D}{a} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\pi^2}{a^2} \left(\frac{2n+1}{2} \right)^2 D \cdot t \right] \quad (6)$$

(5)式から放出試験後のトリチウム深さ分布を、(6)式から Ar 気流中でのトリチウム放出速度の経時変化をそれぞれ予測することができる。

(5)式と(6)式を用いて加熱排気後のトリチウム内部分布と、Ar 気流中でのトリチウム放出速度の経時変化を、実験値と等しくなるように拡散係数の最適値を求めた。Fig.3,4 および 5 に計算結果を実線で示す。Ar 気流中で加熱した試料および、約 2×10^{-6} Pa の真空下で加熱した試料ともに得られた拡散係数の値は 423K

で $1.2 \sim 7.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ の範囲にあり、両者の違いは非常に小さい。従って、 $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 程度の真空中とアルゴン気流中でのトリチウムの放出速度は同程度であることがわかった。Table 1 に真空中で加熱排気した試料のトリチウム内部分布から得られた拡散係数を示す。表に示すように 298 K から 573 K の間で行った放出試験で得られたトリチウムの濃度分布に対して解析を行い、放出後の濃度分布を再現できる拡散係数を得た。

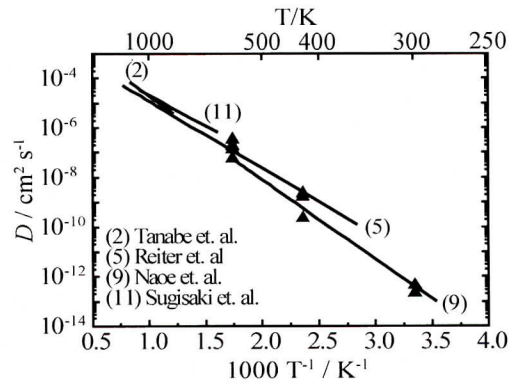


Fig.6 Comparison between diffusion coefficients from the literature and coefficients obtained from model fitting after heating of specimens under vacuum.

3.5 真空中と Ar 雰囲気下のトリチウム放出速度の比較

Fig.6 は拡散係数の温度依存性を示している。図中の実線は、田辺等²⁾、Reiter 等⁵⁾、杉崎等¹¹⁾および、直江等⁹⁾によって報告された 298 K から 1073 K の温度範囲における SS316 中のトリチウムの拡散係数の温度依存性を示している。図中のプロットは、今回トリチウムを曝露した試料を真空中で加熱排気した結果の解析から求められたトリチウムの拡散係数(Table 1)を示している。図から分かるように、この値はすでに報告されている拡散係数と良く一致している。

我々はアルゴン気流中に置いた試料からのトリチウム放出は、放出種のほとんどが HTO 状であることから、SS316 表面に吸着した水分子と固体内から表面に拡散してきたトリチウム原子による同位体交換反応($T + H_2O \rightarrow H + HTO$)を介し、トリチウムが HTO として放出されると解釈している。そして、トリチウムの固体内の濃度分布および固体からの放出速度が、固体内部から表面に到達した拡散トリチウムが即気相に放出されるというモデルで記述できるので、SS316 からのトリチウムの放出速度は、SS316 内部におけるトリチウムの拡散律速と言える^{8,9)}。これに対し、今回新たに真空中におけるトリチウム放出速度を検討した。その結果、真空中でのトリチウム放出速度は、Ar 気流中での放出速度と同程度であることがわかった。真空中でのトリチウムの放出では、放出種の回収・分析が出来ないため、Ar 気流中と同様に同位体交換反応を経て起きていると断言できない。しかし、完全ベーキングした真空系でないので、容器内の主要な残留ガスは水蒸気と考えられる。従って、真空中でのトリチウムの放出も、Ar 気流中と同様に吸着した水分子(H_2O)分子と SS316 内部から表面に拡散したトリチウムの同位体交換反応と、生成したトリチウム水 (HTO)の脱離が示唆される。

4. まとめ

SS316 からのトリチウム放出速度とトリチウム内部分布を、Ar 気流中と真空中で測定し、比較した。その結果、Ar 気流中と 2×10^{-6} Pa 程度の真空中でのトリチウム放出速度は同程度であることがわかった。

Table 1 Summary of the diffusion coefficients of tritium from SS316 under vacuum calculated from the tritium depth profiles of specimen treated at 298 K, 423 K and 573 K

Temperature K	Initial T conc. Bq/cm ³	Release time h	Diffusion coefficients from remaining T cm ² s ⁻¹
298	6.6×10^5	211	4.0×10^{-13}
298	3.2×10^5	1051	2.0×10^{-13}
423	1.8×10^5	1	2.0×10^{-10}
423	1.4×10^6	3	2.1×10^{-9}
423	1.3×10^6	5	1.5×10^{-9}
573	5.2×10^5	0.25	1.2×10^{-7}
573	1.3×10^6	0.5	3.0×10^{-7}
573	1.3×10^6	1	1.7×10^{-7}
573	1.3×10^6	4	5.0×10^{-8}
573	1.3×10^6	5	5.2×10^{-8}

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究 476「核融合トリチウム」の助成を受けて実施された。

参考文献

- 1) K. Y. Wong, B. Hircq, R. A. Jalbert and W. T. Shmayda, *Fus. Eng. and Design*, **16** (1991)155.
- 2) T. Tanabe, Y. Yamanishi, K. Sawada and S. Imoto, *J. Nucl. Mater.*, **122-123**, (1984)1568.
- 3) D. M. Grant, D. L. Cumming and D. A. Blackburn, *J. Nucl. Mater.*, **152**,(1988)139.

- 4) M. Nishikawa, N. Nakashio, Y. Shiraishi, S. Odoi, T. Takeishi and K. Kamimae, *J. Nucl. Mater.*, **277**, (2000)99.
- 5) F. Reiter, K. S. Forsey and G. Gervasini, *EUR15217EN* (1993).
- 6) 直江昭吾, 鳥養祐二, 赤石憲也, 渡辺国昭, 松山政夫, 富山大学水素同位体科学研究センター研究報告, **27**, (2007)45-52
- 7) 鳥養祐二, 村田大樹, R-D. Penzhorn, 赤石憲也, 渡辺国昭, 松山政夫, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **49**, (2006)147.
- 8) 鳥養祐二, 直江昭吾, 赤石憲也, 渡辺国昭, 松山政夫, *J. Vac. Soc. Jpn.*, **50**, (2007)187.
- 9) S. Naoe, Y. Torikai, R.-D. Penzhorn, K. Akaishi, K. Watanabe and M. Matsuyama, *Fusion Sci. and Tecnol.*, **54**, (2008) 515-518.
- 10) Y. Torikai, R-D. Penzhorn, M. Matsuyama, K. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, **329-333**, (2004)1628.
- 11) M. Sugisaki, H. Furuya, H. Ueda and S. Ejime, *J. Nucl. Mater.*, **133-134**, (1985)280.